

GRAFT COPOLYMER RESIN COMPOSITION

Patent Number: JP5078428

Publication date: 1993-03-30

Inventor(s): KASHIWAGI HIROKI; others: 01

Applicant(s):: MONSANT KASEI KK

Requested Patent: JP5078428

Application Number: JP19910243474 19910924

Priority Number(s):

IPC Classification: C08F279/02 ; C08L33/20 ; C08L55/02

EC Classification:

Equivalents:

Abstract

PURPOSE: To obtain the subject composition, excellent in chemical and impact resistances, gas barrier properties and fluidity and useful as resin materials excellent in balance among physical properties by copolymerizing a vinyl cyanide monomer with an aromatic vinyl monomer in a rubber polymer latex.

CONSTITUTION: The objective composition is obtained by mixing (A) a graft copolymer, prepared by carrying out emulsion copolymerization of (i) 50-90wt.% vinyl cyanide monomer with (ii) 10-50wt.% aromatic vinyl monomer in the presence of a rubber polymer latex having 0.05-0.50μm polymer average particle diameter by action of a polymerization initiator and having 0.10-0.60 rubber polymer fraction (R) and the insoluble content which is an amount, obtained by extracting the resultant resin with acetonitrile at ordinary temperature and satisfying formula I [(x) is the sample weight of the resin; (y) is the weight of the content insoluble in the acetonitrile at ordinary temperature contained in x; Gr is the graft ratio (%) and 50

Data supplied from the esp@cenet database - I2

(19)日本国特許庁 (JP)

(12) 公開特許公報 (A)

(11)特許出願公開番号

特開平5-78428

(43)公開日 平成5年(1993)3月30日

(51)Int.Cl. ⁵	識別記号	府内整理番号	F I	技術表示箇所
C 08 F 279/02	MQ P	7142-4J		
C 08 L 33/20 55/02	L J N L M E	7921-4J 7142-4J		

審査請求 未請求 請求項の数1(全8頁)

(21)出願番号	特願平3-243474	(71)出願人 390034186 モンサント化成株式会社 東京都千代田区丸の内2丁目5番2号
(22)出願日	平成3年(1991)9月24日	(72)発明者 柏木浩樹 三重県四日市市東邦町1番地 三菱化成ボ リテック株式会社四日市研究所内
		(72)発明者 金山裕一 三重県四日市市東邦町1番地 三菱化成ボ リテック株式会社四日市研究所内
		(74)代理人 弁理士 佐藤一雄 (外2名)

(54)【発明の名称】 グラフト共重合樹脂組成物

(57)【要約】

【目的】 耐薬品性、ガス遮断性、耐衝撃性および流動性が良好であり、物性バランスのすぐれた樹脂材料の提供。

【構成】 ゴム重合体ラテックス中でシアノ化ビニル単量体および芳香族ビニル単量体を重合させて高ニトリルグラフト共重合樹脂を得て必要に応じてそれをシアノ化ビニル単量体と芳香族ビニル単量体の共重合体とブレンドする。両単量体の比率、ラテックス中のゴム重合体の粒子径、生成グラフト共重合樹脂中のゴム重合体分率、およびグラフト共重合樹脂中のグラフト率を特定している。

【効果】 上記の目的が達成される。

【特許請求の範囲】

【請求項1】下記の成分(A)および(B)を含んでなり、成分(A)/成分(B)の重量比が100/0~15/85であることを特徴とする、グラフト共重合樹脂組成物。

成分(A)：ゴム重合体のラテックスの存在下に、シアノ化ビニル単量体50~90重量%及び芳香族ビニル単量体10~50重量%からなる単量体混合物を重合開始剤の作用によって乳化重合させて得られ、下記の条件を充足するものである、グラフト共重合樹脂。

(イ) ラテックス中のゴム重合体が、重量平均粒子径0.05~0.50μmのものであること、

(ロ) このグラフト共重合樹脂中のゴム重合体分率Rが、0.10~0.60のものであること。

(ハ) このグラフト共重合樹脂を常温アセトニトリル抽出に付したときの不溶分が、下式(1)および(2)を充足する量であること。

$$Gr = \frac{y - x \cdot R}{x + R} \quad \dots \dots (1)$$

$$50 < Gr < 130 \quad \dots \dots (2)$$

(ここで、記号は下記の意味を持つ。)

x：グラフト共重合樹脂のサンプルの重量、

y：xのうち、常温アセトニトリル不溶分の重量、

R：グラフト共重合樹脂中のゴム質重合体分率、

Gr：グラフト率%

成分(B)：シアノ化ビニル単量体成分50~90重量%及び芳香族ビニル単量体成分10~50重量%よりなる、実質的に組成物が均一な共重合体。

【発明の詳細な説明】

【0001】【発明の背景】

【産業上の利用分野】本発明は、ゴム重合体を幹重合体とするグラフト共重合樹脂の組成物に関する。さらに詳しくは、本発明は、ゴム質重合体と高割合のシアノ化ビニル単量体成分及び少割合の芳香族ビニル単量体成分よりなるグラフト共重合樹脂の組成物に関する。本発明により得られるグラフト共重合樹脂組成物は、優れた耐薬品性、ガス遮断性及び耐衝撃性をもち、それ自身が耐衝撃性樹脂材料として使用されるばかりでなく、これを他の樹脂に配合して耐衝撃樹脂組成物をつくるのにも有用である。

【0002】

【従来の技術】耐衝撃性樹脂を得る方法の一つとしてグラフト共重合は周知のものであって、ゴム質重合体(たとえば、共役ジエン重合体のラテックス)の存在下に、樹脂質重合体を与えるべき単量体(たとえば、スチレン+アクリロニトリル)を重合させることによって製造されるグラフト共重合樹脂組成物は、耐衝撃性樹脂として賞用されている。これらのうちでは、ポリブタジエン/スチレン/アクリロニトリルからなるグラフト共重合樹脂組成物は、ABS樹脂として著名である。

【0003】しかしながら、例えばABS樹脂では、通常アクリロニトリル成分の含有率がスチレン成分の含有率に比べて少ないので、耐薬品性及びガス遮断性等の性質が劣るものであった。これらの性質において優れた樹脂を得るため、ABS樹脂中のアクリロニトリル成分の配合割合を増加させたグラフト共重合体の製造方法が知られている(例えば、特開昭47-5594号公報参照)。

【0004】【発明の概要】

【発明が解決しようとする課題】本発明は上記の点に解決を与えることを目的とするものである。

【0005】<要旨>

【課題を解決するための手段】本発明は、特定の条件でグラフト共重合を得たグラフト共重合樹脂組成物によつてこの目的を達成しようとするものである。

【0006】すなわち、本発明によるグラフト共重合樹脂組成物は、下記の成分(A)および(B)を含んでなり、成分(A)/成分(B)の重量比が100/0~15/85であること、を特徴とするものである。

【0007】成分(A)：ゴム重合体のラテックスの存在下に、シアノ化ビニル単量体50~90重量%及び芳香族ビニル単量体10~50重量%からなる単量体混合物を重合開始剤の作用によって乳化重合させて得られ、下記の条件を充足するものである、グラフト共重合樹脂。

【0008】(イ) ラテックス中のゴム重合体が、重量平均粒子径0.05~0.50μmのものであること、

(ロ) このグラフト共重合樹脂組成物中のゴム重合体分率Rが、0.10~0.60のものであること。

(ハ) このグラフト共重合樹脂を常温アセトニトリル抽出に付したときの不溶分が、下式(1)および(2)を充足する量であること。

【0009】

$$Gr = \frac{y - x \cdot R}{x + R} \quad \dots \dots (1)$$

$$50 < Gr < 130 \quad \dots \dots (2)$$

(ここで、記号は下記の意味を持つ。)

x：グラフト共重合樹脂のサンプルの重量、

y：xのうち、常温アセトニトリル不溶分の重量、

R：グラフト共重合樹脂中のゴム質重合体分率、

Gr：グラフト率%

【0010】成分(B)：シアノ化ビニル単量体成分50~90重量%及び芳香族ビニル単量体成分10~50重量%よりなる、実質的に組成物が均一な共重合体。

【0011】<効果>生成物は、高ニトリルグラフト共重合樹脂であるところから耐薬品性、ガス遮断性がすぐれ、耐衝撃性、流動性が良好かつ物性バランスがすぐれている。

【0012】【発明の具体的説明】

<グラフト共重合樹脂組成物(その1)>

<定義>本発明によるグラフト共重合樹脂組成物は、ゴム重合体ラテックスの存在下に特定の単量体を乳化重合させて得られたグラフト共重合樹脂、すなわち成分(A)、と特定の単量体からなる共重合体、すなわち成分(B)、とを含んでなるものである。ここで、「含んでなる」ということは、挙示の成分、すなわち成分(A)および(B)、の外に、本発明の精神から逸脱しない限り第三成分を含んでもよいことを示すものである。

【0013】なお、本明細書において、「グラフト共重合樹脂」は成分(A)を、「グラフト共重合樹脂組成物」は、成分(A)と成分(B)とを含んでなるもの、を意味するものとする。

【0014】<成分(A)>グラフト共重合体は重合体の存在下に単量体を重合させて行なうところから、単量体の全量が「枝」として重合体の「幹」に結合している理想的なグラフト共重合体の外に、単量体のそれ自身の重合体が副成することがふつうであって、グラフト共重合生成物を「グラフト共重合樹脂」と呼ぶ所以である。本発明によるグラフト共重合樹脂は、その製造に関連する要件((イ))とそれ自身に関連する要件((ロ)～(ハ))とによって特定されている。

<グラフト共重合樹脂の製造>

<ゴム重合体のラテックス>

(1) ゴム種

本発明で用いられるゴム重合体とは、そのガラス転移温度が常温より低いものであり、具体的には、ポリブタジエン、ブタジエン・スチレン共重合体、ブタジエン・アクリロニトリル共重合体、ブタジエン・アクリル酸アルキル共重合体、ブタジエン・メタクリル酸アルキル共重合体、ポリイソブレン、ポリクロロブレン等の共役ジエン系重合体、アクリル酸アルキル共重合体やエチレン・酢酸ビニル共重合体等、が挙げられる。

【0016】このようなゴム重合体のラテックスは、所定の単量体ないしその混合物を水性媒体中で一時にまたは段階的に乳化重合させることによって製造することができる。

【0017】本発明では、ゴム重合体のラテックスは、ゴム重合体の粒子径およびグラフト率(詳細後記)、ならびに好ましくはゴム重合体のゲル含有率、について特定の条件を充足するものでなければならない。

【0018】(2) ゴム粒子径(要件(イ))

ゴム重合体は、そのラテックス中での重量平均粒子径が0.05～0.50μm、好ましくは0.10～0.35μm、のものである。ゴム粒子径が、例えば0.05μm未満の小粒子径である場合は、その最終製品である成形品の光沢が優れる等の有利性はあるものの、反面、最終製品を成形する場合の成形性(流動性)が低下するとともに、より重要な耐衝撃性が低下し、このためゴム

添加効率の悪化をもたらす。このため総合的にみた場合、各性能のバランス上不利となる。

【0019】一方、ゴム粒子径が例えば0.50μmを越える大粒子径ゴムを使用した場合は、最終製品である成形品の光沢低下、あるいは当該樹脂の重要な特性である剛性の低下などを招く上に、より重要な耐衝撃性も低下し、性能バランスの点で非常に不利となる。

【0020】このような比較的大粒子径のゴムラテックスは、小粒子径のラテックスについて目的粒子径を得るために粒径肥大という操作を行って得たものでもよい。

粒径肥大は、公知の方法、例えば、ラテックスを一度凍結させてから再溶解する方法、ラテックスに硫酸、有機酸等を添加して、ラテックスのpHを一時的に低下させる方法、ラテックスにせん断力を加える方法等(特開昭54-133588号公報、特開昭59-202211号公報)によって、行うことができる。特に、ラテックスに、磷酸または無水酢酸を添加する方法が、粒子径の調整が容易であるので、好ましい。

【0021】粒子径は上記の範囲に入ることが必要であるが、ゴム粒子径分布は粒子径分布曲線が單一な山を持ついわゆるモノモーダルである必要はなく、複数の山、例えば2つの山、を持つバイモーダルであってもよい。バイモーダルの粒子径分布の場合は、その両者のラテックスの重量平均したゴム粒子径が0.05～0.50μmの範囲に入ればよい。

【0022】(3) ゲル含有率

本発明の好ましい実施態様では、ゴム重合体は、ゲル含有率が50重量%以上、好ましくは60～97重量%、のものである。ゲル含有率が50重量%未満では、生成組成物からの成形品はグラフト共重合体が変形し易くなり、外観等のバランスが大きく損なわれる。このような高ゲル含有率のゴム重合体は、重合温度等の乳化重合条件、重合反応に使用する重合開始剤の種類および添加量、架橋助剤の種類および添加量を調整することによって製造することができる。

【0023】<グラフト共重合>本発明によるグラフト共重合樹脂は、上記のようなゴム重合体のラテックスの存在下に、シアン化ビニル単量体および芳香族ビニル単量体からなる単量体混合物を乳化重合させて得られたものである。シアン化ビニル単量体は、両単量体の合計量基準で50～90重量%、好ましくは50～80重量%、でなければならない。この範囲を外れると、得られるグラフト共重合樹脂組成物の性質が、目的の耐薬品性、ガス遮断性、成形加工性、加熱着色性等の点で低下するので好ましくない。なお、ここで、量単量体「からなる」ということは、少量の第三単量体を含んでもよいことを示すものである。

【0024】(1) シアン化ビニル単量体等

本発明で用いられるシアン化ビニル単量体には、アクリロニトリル、メタクリロニトリル、α-クロロアクリロ

ニトリル等がある。これらは、1種または2種以上の混合物であってもよい。

【0025】本発明で用いられる芳香族ビニル単量体としては、スチレン、および側鎖または（および）核置換スチレン（置換基は、低級アルキル基、低級アルコキ基、トリフルオルメチル基、ハロゲン原子、その他）、たとえば α -メチルスチレン、 p -メチルスチレン、 α -メチルスチレン、 m -メチルスチレン、核ハロゲン化スチレン、 α -または β -ビニルナフタレン、その他、がある。これらは、群内または群間で併用してもよい。

【0026】「枝」重合体を形成すべき単量体はこれらの2種を必須とするものであるが、本発明の趣旨を損なわない限り、これらと共に重合可能な共単量体を少量（たとえば、必須二成分の合計量に対して20重量%まで）併用してもよい。このような芳香族ビニル単量体及びシアノ化ビニル単量体と共に重合可能な共単量体としては、アクリル酸ないしメタクリル酸と炭素数が1～10の範囲のアルカノールとのエステル、特にメチルアクリレート及びメチルメタクリレート、ジエン単量体（ただし、少量を上記のような単量体と併用）、たとえばジビニルベンゼン、（ボリ）アルキレングリコールジ（メタ）アクリレート、その他がある。

【0027】(2) その他の条件

グラフト共重合は、重合開始剤の存在下に行なう。使用し得る重合開始剤（または触媒）としては、過硫酸、過酢酸、過フタル酸等の過酸触媒、過硫酸カリウム等の過酸塩触媒、過酸化水素、過酸化ベンゾイル、過酸化クロルベンゾイル、過酸化ナフチル、過酸化アセチル、過酸化ベンゾイルアセチル、過酸化ラウリル、等の過酸化物触媒、ヒドロ過酸化 t -ブチル等のヒドロ過酸化アルキル、アソビスイソブチロニトリル等のアゾ触媒があり、これら単独あるいは2種以上の混合で使用できる。これらは、還元剤と組み合わせてレドックス触媒として使用することもできる。グラフト共重合は、連鎖移動剤の存在下に行なうことができる。

【0028】本発明で用いられる連鎖移動剤としては特に制限はないが、例えば n -オクチルメルカプタン、 n -デシルメルカプタン、 t -デシルメルカプタン、等あるいはテルビノレン、 α -メチルスチレンリニアダイマー等が用いられる。

【0029】グラフト共重合での重合温度条件は、50～85℃、好ましくは55～75℃、の範囲が適当である。50℃未満の場合は重合反応速度が小さく実用的でなく、また一方85℃を越える場合は凝固物あるいは付着物の発生量が多くなり、重合収率の低下および最終製品の品質低下をきたすので好ましくない。

【0030】他のグラフト共重合条件は、ABS樹脂の製造に慣用されているところと本質的には異ならない。グラフト共重合用単量体は全量を一時に重合系に導入してもよく、段階的に導入してもよい。たとえば、シ

アン化ビニル単量体は芳香族ビニル単量体よりも一般に重合性が低いから、重合初期には前者／後者の比率を高く設定し、重合後期ではこの比率を低く設定するような運転を行なうことができる。この工程の重合は乳化重合であるが、それに必要な乳化剤がゴム重合体ラテックスから供給されるものでは不十分であれば、それと同じものまたは異なるものを追加すればよい。重合中の温度を経時的に変化させることもできる。

【0031】<グラフト共重合樹脂組成物（その2）>

10 このようにして製造された本発明によるグラフト共重合樹脂は、ゴム重合体分率（R）およびグラフト率（Gr）について下記の要件を充足したものでなければならない。

【0032】<グラフト共重合樹脂中のゴム重合体分率（要件（ロ）>

（要件（ロ））>本発明によるグラフト共重合樹脂は、ゴム重合体のラテックスの存在下に、シアノ化ビニル単量体等を乳化重合して得られるものであることは前記したところである。このゴム重合体は、得られるグラフト共重合樹脂中に、ゴム重合体分率（重量分率）、すなわち20 グラフト共重合樹脂中のゴム重合体の含有率、Rが0.10～0.60、好ましくは0.20～0.50、でなければならない。0.10未満では生成共重合体樹脂の耐衝撃性の発現が困難となり、耐衝撃性向上剤としての効果も減じることとなる。一方、0.60超過では、高いグラフト率を保持するのが困難となり、また耐薬品性も低下する。

【0033】<グラフト率（要件（ハ））>本発明では、樹脂質重合体形成単量体由來の重合体のうち、上記のアセトニトリル可溶分以外は、ゴム質重合体と化学的に結合しているもの、すなわちグラフト結合しているもの、とみなし、下式（1）によって定義される数値をもってグラフト率%（Gr）としてグラフト結合の程度を表わすこととし、このグラフト率をグラフト共重合樹脂組成物中のゴム質重合体分率との関係において下式（2）の示す範囲に定めている。

【0034】

$$Gr = \frac{y - x \cdot R_{x=100}}{x \cdot R} \quad \dots \dots (1)$$

$$50 < Gr < 130 \quad \dots \dots (2)$$

40 ここで、xはグラフト率を測定すべきグラフト共重合樹脂のサンプル重量であり、yはそのうち常温アセトニトリル不溶分の重量であり、Rはグラフト共重合樹脂中のゴム質重合体分率（重量分率）、である。

【0035】本発明のようなグラフト共重合樹脂組成物において高い耐薬品性を得るために、そのゴムの重量含有分率（R）に応じて、上式（2）に示す最適なグラフト率%（Gr）が存在する。グラフト率がこの範囲外にあると、充分な耐薬品性及び耐衝撃性、成形加工性を得ることはできない。

50 【0036】このように定義されるグラフト率は、グラ

7

フト共重合の際の重合開始剤、連鎖移動剤および乳化剤の種類、量および（または）添加方法を、あるいは（ならびに）重合時間および重合温度などを、調整することによって、所望の値が得られる。

【0037】<成分（B）>成分（B）として本発明樹脂組成物を構成する共重合体とは、シアン化ビニル単量体成分50～90重量%および芳香族ビニル単量体成分10～50重量%よりなる、実質的に組成が均一なものという。共重合体は、実質的に組成が均一なので、本発明に係わるグラフト共重合体組成物に優れた耐薬品性、ガス遮断性および成形性を発揮させ、樹脂焼け等の加熱時着色を防ぐ機能を果たす。

【0038】上記共重合体の構成成分である、シアン化ビニル単量体および芳香族ビニル単量体とは、先にグラフト共重合体の構成成分として例示したものと同義である。これら各々のビニル単量体成分が、共重合体に占める範囲は、上記の通りであり、この範囲を外れると共重合体の特性が変化し、目的とする組成物を得ることができない。

【0039】成分（B）としての共重合体が「実質的に組成が均一」ということは、シアン化ビニル単量体と芳香族ビニル単量体とが重合速度が異なる（前者が遅く、後者が速い）ことに相当して仕込み単量体比と共重合体中の単量体比とが経時に相違してくる、ということがないようにして製造したものであるということを意味する。具体的には、重合系にシアン化ビニル単量体が芳香族ビニル単量体よりも所定比率よりも多く（特に重合初期において）存在するように重合を制御することによって、この条件を実現することができる。

【0040】上記の共重合体を得るために重合方法および重合条件は、溶液重合法、塊状重合法、懸濁重合法等の方法から、また、回分または連続方式から、適宜選択することができる（製造方法の詳細は、例えば特開昭62-1720号公報参照）。このように、共重合体の重合方法を、適宜選択することにより、実質的に組成が均一となるので、得られる樹脂のシアン化ビニル単量体成分の組成分布が部分的に片寄り、着色したり物性が低下したりするのを防ぐことができる。

【0041】本発明におけるグラフト共重合体および共重合体を構成する単量体成分の組成は、各々前記で限定された範囲内であればよく、両者の組成が全く同一ということを必ずしも意味するものではない。しかし、両者が前記範囲内で選択組み合わせたとしても、両者の組成を著しく相違させると、両樹脂の相溶性が劣り、物性が低下するので、好ましくない。

【0042】<グラフト共重合樹脂組成物（その3）>本発明によるグラフト共重合樹脂組成物は、上記の成分（A）、すなわちグラフト共重合樹脂と成分（B）、すなわち共重合体を（A）／（B）=100/0～15/85の範囲で含んでなるものである。各々の共重合体の

8

配合量が、上の範囲を外れると、目的とする物性が得られず、また成形性の良好な熱可塑性樹脂組成物とすることはできない。

【0043】この配合の際、本発明に係わるグラフト共重合樹脂組成物（成分（A）+（B））中に含有される成分（A）由来のゴム重合体の割合が、この組成物全体に対して10～30重量%の範囲内となるように配合するのが好ましい。ゴム質重合体の範囲が10重量%未満であると、耐衝撃性が低下する傾向があり、30重量%を超えると、樹脂組成物の耐薬品性、ガス遮断性および成形性等が低下し、成形品外観に好ましくない影響を与えるので、上記の範囲にするのがよい。

【0044】本発明によるグラフト共重合樹脂組成物は、上記の配合により、この組成物全体に対してゴム質重合体を除いて計算すると、実質的にシアン化ビニル単量体成分50～90重量%及び芳香族ビニル単量体成分10～50重量%からなる組成物となる。

【0045】本発明によるグラフト共重合樹脂組成物は、この種の組成物の製造に慣用される方法ないし手段によって製造することができる。すなわち、グラフト共重合樹脂（成分（A））および共重合体（成分（B））を配合し、混合混練するには、公知の混合混練方法によればよい。この際、混練する温度は、組成物が樹脂焼けを起こさない範囲で選択するのがよい。

【0046】粉末、ビーズ、フレーク、またはペレットとなったこれら共重合体の1種または2種の混合物は、1軸押出機、二軸押出機、または、パンパリーミキサー、加圧ニーダー、二本ロール等の混練機等により、組成物とすることができます。また、場合によっては、重合を終えたこれらの共重合体の1種または2種のものを未乾燥のまま混合し、析出し、洗浄し、乾燥して、混練する方法を取ることもできる。

【0047】本発明に係わる組成物には、樹脂としての性質を阻害しない種類および量の潤滑剤、離型剤、可塑剤、着色剤、帯電防止剤、難燃化剤、紫外線吸収剤、耐光性安定剤、耐熱性安定剤、充填剤等の各種樹脂添加剤を、適宜組み合わせて添加することができる。

【0048】本発明に係わる組成物は、射出成形法、押出成形法、プレス成形法等の各種加工方法によって、成形品とし、優れた耐薬品性、ガス遮断性および耐衝撃性が要求される用途に使用することができる。

【0049】
【実施例】下記の実施例及び比較例は、本発明をさらに具体的に説明するためのものである。本発明はその要旨を超えない限り、以下の例に限定されるものではない。以下の各実施例及び比較例において、耐衝撃性スチレン系樹脂の物性は、次の方法によって測定した。

【0050】(1) アイソット衝撃強度
JIS K7110に従って測定した。
50 (2) メルトフローレート

9

JIS K 7210に従って220℃、10kgの条件で測定し、10分間の流出g数を表示した。

(3) ラテックスの平均粒子径

ラテックスの平均粒子径は、米国コールター社製「ナノサイザー」によって、測定した。

[0051] (4) ゲル含有量

特級トルエン5mlに、乾燥したゴム重合体の粉末0.5gを加えて、室温で48時間遮光して放置した。その後、100メッシュの金網でろ過して得た未溶解物の乾燥重量を測定し、乾燥ゴム粉末の重量に対する百分率で*10

$$\text{グラフト率} (\%) = \frac{(y) - (x)}{(x) \times \text{グラフト共重合樹脂のゴム分率}(R)} \times 100$$

グラフト共重合樹脂のゴム分率(R)は、使用したゴム重合体とグラフト共重合体の重合率とから算出される。

[0053] (6) 耐薬品性

最終生成物を1cm×1cmの大きさにプレス成形し、その成形品を耐圧容器中LPG/エタノール=50/50の溶液中に浸し、70℃で72時間放置後、取り出し、外観を目視で判定した。

[0054] 実施例1-(1)

攪拌装置、加熱冷却装置、及び各原料、助剤仕込装置を備えた容量5リットルの反応器に表1に示した部数の原料及び助剤を仕込んで、乳化グラフト重合を行なった。

[0055] まず、上記反応器に粒子径0.15μm、固体分濃度50重量%のSBR(ブタジエン-スチレン共重合体:スチレン/ブタジエン=10/90)ラテックス1050g及び脱イオン水を1500g仕込み、65℃に昇温する。昇温しながら、水200gに溶解したピロリン酸ナトリウム7.5g、デキストロース5.25g及び硫酸第一鉄を0.075gを添加する。65℃に達した時点で、アクリロニトリル682.5g、スチレン292.5g、n-ドデシルメルカプタン39.0g、及びクメンハイドロパーオキサイド4.88g、アルキルジフェニルエーテルジスルホン酸ナトリウム15g、脱イオン水200gを4時間かけて添加する。添加終了後さらに1時間反応を続け、冷却して、反応を終了した。

[0056] 得られたグラフト重合体ラテックスに老化防止剤15gを添加後、95℃に加熱した硫酸マグネシウム水溶液中に攪拌しながら加えて凝固させた。凝固物を水洗、乾燥して、白色粉末状の高ゴム含量樹脂組成物を得た。

[0057] 実施例2-(1)

粒子径0.05μmのSBRラテックスを、無水酢酸を用いてそれぞれ0.12μmと0.50μmに粒子径肥大させた。これらを表1に示した部数で仕込んだ他は、実施例1-(1)と同様に反応を行なった。

[0058] 実施例3-(1)

粒子径0.20μm、ゲル含有量80%のポリブタジエンラバーラテックス(PBR)を用い、クメンハイドロ

*表示した。

[0052] (5) グラフト率

グラフト共重合樹脂(成分(A))の一定量(x)をアセトニトリル中に投入して23℃で一晩放置する。15分間超音波洗浄器にかけて遊離の共重合体を完全に溶解分散させた後、遠心分離機を用いて20000rpmで1時間遠心分離に付して、不溶分を得る。これを、真空乾燥機を用いて60℃で1晩乾燥して、不溶分(y)を得る。グラフト率は、次式により算出した。

バーオキサイドの代わりに、ジイソプロピルベンゼンハイドロパーオキサイドを用いた他は、実施例1-(1)と同様に反応を行なった。

[0059] 実施例4-(1)

粒子径0.25μm、ゲル含有量90%のアクリル酸ブチル-アクリロニトリル共重合体ラバーラテックスを用い、デキストロース7.88g、n-ドデシルメルカプタンを9.75gとした他は、実施例1-(1)と同様に反応を行なった。

[0060] 実施例5-(1)

粒子径0.20μm、固体分濃度50重量%のSBRラテックスを750g、脱イオン水1750g、アクリロニトリル787.5g、スチレン337.5g、デキストロース1.85g、n-ドデシルメルカプタン5.6.3g、クメンハイドロパーオキサイドを5.62gとした他は、実施例1-(1)と同様に反応を行なった。

[0061] 比較例1-(1)

使用したSBRラテックスのゲル含有量を10%とした他は、実施例1-(1)と同様に反応を行なった。

[0062] 比較例2-(1)

粒子径0.1μmのSBRラテックスを用い、無水酢酸にて粒子径0.65μmへと粒子径を肥大した他は、実施例1-(1)と同様に反応を行なった。グラフト共重合反応系中の凝集物が非常に多かった。

[0063] 比較例3-(1)

粒子径0.20μm、固体分濃度50重量%のSBRラテックスを240g、脱イオン水2260g、アクリロニトリル828g、スチレン552g、デキストロース13.8g、n-ドデシルメルカプタン55.2g、クメンハイドロパーオキサイドを6.15gとした他は、実施例1-(1)と同様に反応を行なった。

[0064] 得られたグラフト重合体ラテックスに老化防止剤15gを添加後、95℃に加熱した硫酸マグネシウム水溶液中に攪拌しながら加えて凝固させた。凝固物を水洗、乾燥して、白色粉末状のグラフト共重合樹脂を得た。このようにして得られたグラフト共重合樹脂を、押出機を用いて、ペレット化したのち、射出成形により各テストピースを作成して、各物性を評価した。

11

【0065】比較例4-(1)

粒子径0.15μm、固形分濃度50重量%のSBRラテックスを1800g、脱イオン水700g、アクリロニトリル420g、ステレン180g、デキストロース18.0g、n-デシルメルカプタン27.0g、グメンハイドロパークサイドを3.0gとした他は、実施例1-(1)と同様に反応を行なった。

【0066】実施例1-(2)~5-(2)および比較例1-(2)~4-(2)

(1) 共重合体(成分(B))の製造

加熱冷却装置、湾曲ターピン型攪拌装置、温度計、原料助剤添加装置を備えたSUS301耐圧重合槽に、次に示す原料助剤を仕込み、重合系内を窒素ガスで置換した。

【0067】

アクリロニトリル	70部
ステレン	3部
ジ-t-ブチル-p-クレゾール	0.02部
アクリル酸・アクリル酸2エチル	
ヘキシル共重合体(懸濁安定剤)	0.03部
臭化ナトリウム	0.4部
脱イオン水	70部

【0068】攪拌しながら重合槽内温度を106℃に昇温し、少量のステレンに溶解した1-t-アゾ-1-シアノシクロヘキサン0.15部を添加して、同温度で

12

重合反応を開始させた。重合を開始してから直に、ステレン27部を一定の速度で4時間30分の間連続添加するとともに、同時に重合系の温度を4時間30分かけて128℃に昇温した。

【0069】重合を開始してから、4時間30分後、ステレンの重合系への連続添加を終了し、続いて重合系の温度を45分間かけて145℃まで昇温した。重合を開始してから5時間15分後、重合系の温度を145℃に維持しながらさらに1時間ストリッピングを行なった。

このストリッピングを終えた懸濁系を降温冷却し、ろ別、水洗、乾燥して、ビーズ状の共重合体を得た。

【0070】(2) グラフト共重合樹脂組成物の製造
上記に記載の方法で得られたグラフト共重合樹脂(成分(A))および共重合体(成分(B))を、表1に記載した配合割合(部)に従い、ブス・コ・ニーダーを用いて混練して、グラフト共重合樹脂組成物のペレットを作成した。この組成物のペレットから、熱可塑性樹脂射出成型機およびプレス成型機により、物性測定用および耐薬品性試験用の試験片を成型した。ペレットについてマルトフローレートを、射出成型試験片についてアイソック衝撃強さを、プレス成型試験片について耐薬品性を、それぞれ測定した。結果は、表1に示す通りであった。

【0071】

【表1】

	実施例					比較例			
	1	2	3	4	5	1	2	3	4
成分(A) (部)	48.6	48.6	48.6	48.6	68.0	48.6	48.6	100	21.9
ゴムゲル含量%	95	95	80	90	95	10	95	95	95
ゴム種類	SBR	SBR	PBD	AAR	SBR	SBR	SBR	SBR	SBR
(1) ゴム粒径 μm	0.15	0.05	0.20	0.25	0.20	0.15	0.65	0.20	0.15
仕込部数	50	35	35	35	25	35	35	8	80
(2) ゴム粒径 μm		0.50							
仕込部数	0	15	0	0	0	0	0	0	0
重合開始剤									
H P (ppht)	0.250	0.250	0.250	0.250	0.250	0.250	0.250	0.250	0.250
D e X (ppht)	1.00	0.500	0.750	0.750	0.250	1.00	0.500	0.750	1.00
n DM (ppht)	2.0	2.0	2.0	0.50	2.5	2.0	2.0	2.0	2.25
单量体									
A N	35	35	35	35	35	35	35	35	35
S t	15	15	15	15	15	15	15	15	15
成分(B) (部)	51.4	51.4	51.4	51.4	32.0	51.4	51.4	0	78.7
グラフト率(%)	90	60	75	64	100	45	8	180	15
アイソット 衝撃強度 (kg/cm ²)	60	40	50	40	55	10	15	5	30
メタフローレート (g/10分)	3.5	4.0	3.6	4.5	3.2	5.0	4.4	2.0	1.0
耐薬品性 (目視判定)	◎	○	◎	○	◎	×	×	◎	×

【0072】(備考) SBR:スチレン-ブタジエン共重合体、PBD:ポリブタジエン、AAR:ブチルアクリレート-アクリロニトリル共重合体、HP:有機ハイドロバーオキサイド、D e X:デキストロース、A N:アクリロニトリル、S t:スチレン、n DM:n-ドデシルメルカプタン、◎:良好、○:可、×:不可表1に示すように、本発明で規定する諸条件を充足しないグラフト共重合樹脂組成物はいずれかの物性、特に成形品の耐衝撃性および(または)樹脂の流動性、において

不満足であること、換言すれば、本発明によるグラフト共重合樹脂組成物は、特に成形品の耐衝撃性および(または)樹脂の流動性において優れていますこと、物性バランスにおいて優れていることが明らかである。

40 【0073】

【発明の効果】本発明によるグラフト共重合樹脂組成物が耐衝撃性、流動性および物性バランスの点で優れたものであることは、「課題を解決するための手段」の項で前記したところである。